(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-505452

第2部門第4区分

(43)公表日 平成6年(1994)6月23日

(51) Int,Cl.* B 2 9 C 47/00 C 0 8 J 9/14 B 2 9 K 67:00 105:04 C 0 8 L 67:00	識別記号 CFD	庁内整理番号 8016-4F 9268-4F	F I 審查請求 未請求 予備審查請求 未請求(全 5 頁)
(86)国際出願番号 (87)国際公開番号 (87)国際公開日 (31)優先権主張番号 (32)優先日 (33)優先権主張国 (81)指定国 DK、ES、FR、G C、NL、PT、SE		113H /02889 64 124H 866 CH. DE.	(71)出願人 エンメ・エ・ジ・リチェルケ・ソシエタ・ベル・アチオニ イタリア国イー86077ポッツィーリ (イセルニア)、ゾーナ・インドゥストリアーレ、ロカリタ・トリベルノ (番地の表示なし) (72)発明者 アル・ガッタ、フッサイン・アリ・カシフィタリア国イー03014フィウッジ (フロジノーネ)、ピア・デッレ・ピアッジェ12番 (74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)
S			最終資に続く

(54) 【発明の名称】 発泡気泡ポリエステル樹脂類およびその製造法

(57)【要約】

8センチニュートンより高い溶融強度、0.8 d l / gより高い固有粘度および25,000ポイズより高い 複素熔融粘度を有するポリエステル樹脂を発泡押出する ことにより得られるポリエステル樹脂製発泡気泡物質。

請求の転団

- 1. 8センチニュートンより高い倍限強度、0.8 d!/gより高い固有粘度な よび25.000ポイズより高い検索熔動粘度を引するポリエステル樹脂を発施 搾出することにより得られるポリエステル樹脂解発泡気泡気泡物質。
- 2. ボリエステル制作が発泡押出後、請求項 1 に記載された範囲の特性を示す類 求項 1 に記載の発泡気泡物質。
- 3. 8センチニュートンより高い治験強度、0.85 d1/gと1.95 d1/g の間の固有粘度および270でで30.000ポイズと290でで30.0 00ポイズの間の複素効験粘度を有するポリエステル制筋を発施押出するステップを含む触変項1および2に記載の発施気施物質の製造方法。
- 4. テトラカルボン数の二無水物により1.0から1.95 d1/gの間の図有 粘度値まで品質両上させたボリエステル樹脂を発泡押出するステップを含む領攻 周3に配動の存み気度物質の製造方法。
- 5. ポリエステル制語が制能に対して変量で 0.1 から1%の量のテトラカルボン酸の二無水物の存在状態で発泡搾出されることを特徴とする請求項4に記載の方法。
- 6. 使用される酸二無水物がピロメリト酸二無水物である頭水項4および5に配 戦の方法。
- 7. 関東項1から3の発泡体から得られるあるいは請求項4から6の方法によって製造される発泡体から得られる発泡体か。

発泡気泡ポリエステル制指型およびその製造法

明 日

本発明は発泡気泡ボリエステル製脂器およびその製造法に関するものである。 発泡ボリスチレンや洗泡ボリウレタンのような商品としての発泡気格高分子は、 建築、自動車および包装分割に広い用途がある。

発抱気泡ボリエステル樹脂類は本発明で製造されるまでは、発泡ボリエステル が満足な性質を示さなかったために、これまであまり利用されてこなかった。

ヨーロッパ特許出離第0 372 846号別顧書には、テトラカルボン酸の無 水物を抵加したポリエステル制節を発泡押出して得た発泡気液ポリエステル制能 か記載されている。望ましい私加物としてピロメリト酸無水物があり、これを重 着で5%まで用いることを開示している。

得られた見抱式心物質は均質でなく、より兼細な気配をもつより均質な発泡機 逸を得るために、あるいは発泡品の無安定特性を向上させるために無による復処 接が必要である。

また発地神山の後、発泡品は適やかにポリエステル機能のTe以下の温度に冷却する必要がある。これは制能の結晶化度を比較的低く(15%未満くらい)験持するためである。米国特許第4.132.702号明細書には、エスチル高を形成することのできる少なくとも3官施議を育する分較利を感加したポリエステル制筋を固相達合して得られる分岐ポリエステル製脂が配載されている。

上配分検剤の例としては、ペンクエリスリトール、トリメシン酸やピロメリト 酸のようなトリー及びテトラカルポン酸ならびにそれらのエステルである。

得られた分岐エステル類は高い溶動強度値を有しながら、比較的低い溶験粘度 値を特価している。

また、充分に高い溶剤粘度と低い溶剤独度とを乗ね備えた改質ポリエステル類 も配置されている。分核樹脂の固有粘度は1.2 d1/gよりも高い。

上で引用した改質ポリエステル働脂類は発泡体を製造するに好適であると記載されている。発泡体の特性に関する例とデータは示されていない。

ポリエステル樹脂を発給押出することによって、次に示すような、価値の高い 形態および機械的特性を有する発泡気能ポリエステルを製造することができるこ とを予測せずして発見した:

- ~約8センチニュートンより高い溶単強度
- 一約25.000ポイズより高い複素溶験粘度
- -0.8 d 1/gより高い固有粘度

等に負債のある特性を備えた発性気能ポリエステル樹脂類は、防糖效度15~30センチニュートンまたはそれ以上、宿職粘度30.000~50.000ポイズまたはそれ以上、且つ関有粘度0.85~1.95 d 1/gの樹脂を発泡押出することによって得られる。

世書粘度および溶胎強度は、実施例中に配載された解析法にしたがって270 で制定される。そこで示されているように、270℃で制度が完全に溶験してい ない場合には、腎質は290℃で行う。270℃で創定した溶融強度及び複素粘 度の最小低に相当する値は、解析法のところで設別されている。

上述の性質は発泡押出前の樹脂について示されている;同じ性質が発泡後の樹 毎によ母換されている。

本発明の発泡気能ポリエステル制筋膜は市販の発泡製脂、例えば発泡ポリスチ レン (バイエル社の "ステロデゥール") および発泡ポリウレタン制筋よりも優 れた機械的特性を示す。.

のえば、圧縮永久歪みはより高い;発泡ボリエステル制能は15~20%圧縮まで設場しないが、市販の発力制能は8%を終える圧縮に耐えられない。

更に、本発明の発色気色ポリエステル樹脂は市販の樹脂類に較べてより解直である:曲げ開性は3 MPaより大き(、曲げ弾性平は一般に20~120 MPaの間に含まれる:一方、スチロデゥールと発泡ポリウレタン樹脂の場合には、それぞれの値は、2~3 MPaおよび17~18 MPaである。

樹脂の密度は一般に40~500kg/m*の範囲に含まれる。気泡は50~200ミクロンの範囲、特に50~120ミクロンの大きさを育する。気泡は主として、または完全に独立気泡である。葉の厚さは40~100ミクロンの範囲に含まれる。

本発明の発泡ボリエステル樹脂を得るための方法は、テトラカルボン酸の二無水物、特に芳香茶の酸の二無水物を0.1から1.0重量光加えた0.52 d1/gより高い固有結度をもつポリエステル樹脂を呼出成型し、最終粘度0.85~1.95 d1/gを得るために樹脂を固相状態で品質向上させ、それから発泡停出することを含む。発泡押出は0.1~1.0重量光のテトラカルボン酸二無水物の存在で行うこともできる。いずれの場合にもピロメリト酸二無水物が钎ましい二無水物である。

ポリエステル樹脂を得るための好ましい方法は、1.0~1.95 d l/gの 固有粘度を得るために、テトラカルボン観二無水物の存在下で樹脂の品質向上を 計りその後制酶の免疫押出を行うことを含む。

テトラカルボン酸の二颗水物の存在下でポリエステル樹脂の配相品質向上を行う条件は文献(例えば、その配蔵が本発明の一部であるヨーロッパ特許出版算86830440、5号を参照)で知られている。170~220℃の範囲の必要向上遺滅が好ましい。

品質向上反応器中には一般に1時間より扱い時間保持される。

1軸押出棟で押出成形される場合の簡留時間は3から5分の間である。

本発明の樹脂を発泡させるためにいかなる発泡剤あるいは膨張剤を用いてもよい。

易無発性液体および無分解性の化合物を用いることができる。皮酸ガスのような不活性気体も用いることができる。

脂肪族飽和炭化水素、脂肪族環状炭化水素、芳香族炭化水素およびハロゲン化 炭化水素が好きしい。有用な炭化水素の例は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シークロヘキサン、トリクロロモノフロロメタン、1.2-ジクロロテトラフロロエタ

ンである。

一般に発控制は押出限の最初の部分の間口部から活動混合物中へ注入される。 使用量は溶験混合物の20~30重量がにまで進することも有り得る。評まし くはその量はクロロフロロ炭化水素の場合で1~5重量外の範囲に含まれる。

発泡搾出に適応しうる押出機であればどんなタイプのものでも用いることができ; 1 輪スクリュー、 2 輪スクリューまたは多輪スクリューの押出戦を用いることができる。

得られる気泡の標金特性を、更に確かく且つより均一分布の気泡に改良するために、ポリエステル制能には、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、スチアリン酸アルミニウムあるいはマグネシウム、ミリスチン酸アルミニウムあるいはマグネシウム、テレフタル酸ナトリウムのような、周期採系第1版から第3版までの金属の化合物を5重量所までの量加えることもできる。

樹脂には、安定剤、核剤、乳炎量延剤およびポリエステル樹脂に適常用いられる同様の形加剤を含んでもよい。

用いることのできるポリエステル樹脂は、二属の芳香族カルボン酸とジオール から網重合によって得られる樹脂である。芳香族の顔の例はテレフタル酸または イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびジフェニルエーテル ジカルボン 酸である。

グリコールの例は、エチレングリコール、テトラエチレングリコール、シクロ ハサンジメタノール、1、4-ブタンジオールである。ポリエチレンテレフタレート、ポリプチレンテレフタレートおよび20%未満のイソフタル酸からの単位を 含むポリエチレンテレフタレートの共奮合体が好ましい樹脂である。出発樹脂は 約0.52 d1/gより高い固有粘度をもち、発泡評비される卵に水分率は20 のppm杆ましくは100ppmより低くなるように乾燥される。リサイクルされたポリエステル樹脂も用いることができる;その品質向上処理と発泡処理はリサイクルしない樹脂の場合と同じである。

発抱押出後、一般に仮状形で得られあるいは円柱斯面をもつ発泡樹脂はポリエ

窒素、エチルアルコール、二酸化炭素のような他の発泡剤が種々の製造に於いて用いられたが、発泡体は得られなかった。

比較例 2

関有帖使0.92 d1/gのPET (固有帖度0.70 d1/gのPETから 出発し、これにピロメリト酸二無水物を0.15個最新加えて四相難付加反応に より顕有帖度を0.92の値に同上させた)を供給するという点だけを選えて、 比較例1の紅輪を繰り返した。

発泡体は得られなかった。

用いたPETのレオロジー特性を表1に記載した。

安施例 1

固有粘度 0.82 d I / g の P E T (0.15 散量外のピロメリト酸二無水物 を加えた固有粘度 0.71 d I / g の P E T を 180 でで固相品質向上反応することにより得られた)を供給し、同時にピロメリト酸二無水物を、押出機の財給 口を選して500 g / h の速度で連続的に供給するという点だけを達えて、比較例1の試験を繰り返した。

押出機中の烙動物温度は259℃;圧力は9.1 MPaであった。

規則的な独立気泡を持った発泡体が得られた。

物質のかさ密度は150/180kg/m²であった。

正確永久ひずみは1.5 MPaであった; 圧軸弊性率は15.4 MPa、比曲げ 抵抗は10 MPa m*/kgであった。

引っ張り強度は3.3 MPa:引っ張り弾性率は60.7 MPaで比引っ張り強 度は22/18 MPa m³/kgであった。

実施例 2

固有制度1.17 dl/gのPET (固有粘度0.75 dl/gのPETに、

ステル制節のTg以下の温度まで冷される。これはポリエステル制節の結晶化度 を約15%以下に維持するためである。電子レンジ中で加熱される食品容器のように加熱サイクルをうけて使用される成形品に無変形態状性を付与するために、 成形品を60でより高い温度一般には60~120でで、約5分以内の時間無処 建するのが混合がよい。

次に実施的を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

比較例 1

超有粘度(), 80 d l / gのポリエチレンテレフタレート (PET) を50kg/hで運動的に次の仕様の1輪発や成影押出機に供給した。

スクリュー後: 9 0 mm スクリュー 長さ/直径比:30

試験条件は次のとおり:

終験ゾーンの温度: 224~260℃

投入ゾーンの温度: 240℃

冷却ゾーンの温度: 240~220℃

ヘッドの温度: 240~275℃ 熔験物の温度: 224℃

は転物の圧力: 5.2 MPa スクリュー回転数: 2.4 rpm

乳給剤: トリクロロプロロメタン

(HCFC: 全ポリマーの3重量%)

校期: タルク(全ポリマーの(), 8重量%)

押出機中の平均滞留時間: 4.5分

押出には直径40mmのリング状のダイを用いた。

発治体は得られなかった:物質は治熱物度が低すぎたため発治体となり得なかった(信服物度値および他のデータは表1を参照)。

0.15重量%のピロメリト酸二無水物を加え、固有粘度1.17 d1/gを得るために品質向上反応をつづけた)を供給するという点だけを違えて、比較例1の試験を関う返した。

規則的な独立気泡をもち、次の特性を持つ発泡体が得られた:

かさ密度: 100/120 kg/m³

任轄水久ひずろ: 1 MPa 圧縮浄性率: 4.0 MPa 曲げ帰性: 4.8 MPa 曲げ弾性率: 2.5 MPa

 此曲げ抵抗:
 48/40 MPa m³/kg

 比別っ張り強度:
 10/8 MPa m³/kg

用いたPETのレオロジー特性は微Iに記載した。

实施例 3

関行制度0.823 d1/gのPETを供給するという点だけを測えて、比較 例1の試験を繰り返した:このPETは0.15重量%のピロメリト原二無水物 を加えた、関刊制度0.75 d1/gのPETから関有制度0.832 d1/g を得るために品質向上が理に付して得られた。

平均滞留時間は8分であった。

主として独立気泡をもった発泡体が得られた。

ピロメリト酸二無水物を加えたPETのレオロジー特性を表1に配載した。

後1には実施例で用いたポリエステル樹脂のレオロジー特性を記載した;溶験 駅市および弾性率C*の値は極大のところの値である。

この決定は時間に対するこの特性の変動を測定して行った。

防定はレオメーター ブレートおよびコーンレオメーターを用い、キャピラリーダイを持つレオグラフ計グットフェルト レオグラフ 2002によって行った。 他のところでは記述していないが、明知書および実施的で述べているレオロジ

特表平6-505452 (4)

ー選定はすべて270℃で行った。

• • •

粒状の試料は110℃で少なくとも12時間減空乾燥した。チップは測定を始める前にチャンパー中で烙融し、圧縮した。

時間傾引は(0.1ラジアンの角度で、コーンの住は25mmで行った。角波数は10ラジアン/砂で、1時間の間に25%の変形があった。

周放数掲号は0.1~100ラジアングかの範囲の周放数で行い、変形は1%であった。

キャピラリーレオメーターゲットフェルトによる割定に拾いて、試験中の物質 の安定性を確保するために、試料は発素気焼中でレオメーターに導入した。

変形速度は20~2000sec ⁻¹の範囲であった。キャビラリー寸法は長さ30mm、入り口角90°のダイの径は1mmであった。

冷酷強度はゲットフェルトの粘度計のキャピラリー中のポリマーを 0.2 mm の速度でピストンでフィラメントとして押し出して制定した。

フィラメントはステール製造のついた歯草の間でつかまえ、それから緯形加速 度を局端に加えていった。加速度は60mm/sec¹であり、報告された歪み はそのフィラメントが最高速度(1.000mm/sec)のところで複車に加 えた力であった。

レオメーター研定はすべてASTM D 4440に、また計算はASTM D 4065にしたかって行われた。

270℃では樹脂の店融が不完全な場合は、290℃で2mmの径のダイを用いて、溶動強度制定を行った。270℃で1mm県のダイを用いて得られた溶融 強度の最小値8センチニュートンに相当する、290℃、2mm径ダイでの溶験 強度動は2-3ニュートンである:270℃での25.000ポイズに相当する 290℃での複葉粘度の値は15.000ポイズである。

任徳永久至み、曲げ剛性及び曲げ弾性率のデータはそれぞれASTM D 16 21、D 790及びD 1623にしたがって得られた。

固有粘度はフェノールとテトラクロロエタンの60/40重量比配合格線10

0ml中へポリエステル樹脂O.5gを溶解し、ASTM D 40G3-86にしたがって25℃で耐定した。

			升1		
ポリエス	ナル	固有粘度	法验验证	技革粘度	彈性學
		d 1/g	とソチニュートン	#47 1 0 4	dyne/cm1 10°
比較例	1	0.80	0.2	1.05	1.04
比较例	2	0.92	4.2	2.5	21.8
突施例	1	0.862	2 5	3.59	26.0
实施务	2	1.18	2 0		
实施例	3	0.823	10-20	6.23	4 3. 2

实性例 4

固有粘度1.95 d I/gのPET(このPETは0.15重量所のピロメリト酸二無水物を加えた、固有粘度0.74 d (/gのリサイクルPETに0.3 重量所のピロメリト酸二無水物を添加して、215℃で品質向上処理して得た) を供給するという点だけを違えて、比較例1の試験を繰り返した。

使用したPETのレオロジー特性は次の通りである: 海動強度43センチニュートン(2mm径ダイ使用、290℃で耐定): 複葉粘度は40×10 4 ポイズで、弾性率G'は100 dyneZe m^2Z 10 4 (どちらも試験は290℃で行った)。

押出議中の熔融物の温度は259℃、圧力は9.1 MPaであった。

得られた発泡体は規則的な独立気泡を有していた: 死泡体のかき密度は $50/80~k~g/m^3$ であった。圧縮永久歪みは20~MPa; 圧縮浮性率は17.0~MPaで比圧機抵抗は11.6~MPaであった。

曲げ開性は7.4MPaで曲げ弾性率は6.4 MPaであった; 比曲げ抵抗は4.4 /36.1 MPa cm³/kg。引っ張り強度は4.0 MPa; 降伏点での弾性率 は8.3 MPaで降伏点での比抵抗は2.4/2.9 m³/kgであった。

実施例 5

固有粘度 1.52 d 1/g のPETを供給するという点だけを達えて、比較例 1 の試験室を繰り返した。このPET は0.15重要 のビロメリト版三無水物を加えた、固有粘度 0.60 d 1/g のPET を215 で品質向上処理して得られた。

使用したPETのレオロジー特性は次の通りである:常願強度 9.5 センチニュートン(2mm種ダイ使用、290でで那定):複葉粘度は 4×10^4 ポイズで、弾性車G'は85 d y n e / c m 4 / 10^4 (どちらも試験は290でで行った)。

押出版中の銘融物の温度は259℃、圧力は9.1 MPaであった。

得られた発言体は根別的な独立気配を有していた:発泡体のかさ密度は70/ 180 kg/m³であった。圧縮永久至みは1.6 MPs:圧縮弾性率は16 M Paで圧縮に対する比粒抗は11.2 MPsであった。

曲け興性は6.2 MPeで曲け弾性率は59 MPeであった: 比曲げ低抗は4 2/35.1 MPa cm*/kg。引っ張り強度は3.6 MPe: 降伏点での弾性 率は81 MPeで降伏点での比極抗は23/19 m*/kgであった。

国際別を報告

	国 联 列	查 縣 告			
	CATION OF BURIEF MAPPER IS	Interpretation department des	PCT/EP 92/		
A	And the state of t	The state of the s			
,5.	C 08 J 9/04.C 08 J 9/14.B	29 C 67/27.8 29 C	55/02//.		
	C. DR J. 67:00.B 29 K 67:00				
e, sink pe					
O-10'0 pt-	town Contract	Charles Spends			
IPC ⁵	C 08 J.B 29 C				
	Department to America of the control	the fraction of the Particular Control of th	-		
	-				
	1415 COMBOURNE TO ME FELEVANT!				
:M1949 - 1 "	Charles of Decision, " web highway, water and		Robert to Challe Ma. W		
. 1			1		
×	WO, A1, 90/10 657 (TISSLAN S.A.)		5~7		
- 1	10 September 1990	(20.09.90).	1		
- 1	totality.		! !		
۸).	-		4		
. 1]		
×	EP. A2. 0 442 759		5-7		
- 1	(SEKISUI KASEIRIN:	KOGYO	1		
- 1	KABUSHIKI KAISHA) 21 August 1991 (21	00 411	Į į		
- 1	claimn; example 1.	.00.31,,	1		
וֹג	Crown, Chappen 11		1 4		
· 1			1		
x j	JAPIO ACCESSION		1-3		
- 1	No. 57-038 119,		1		
- 1	Questel Telesystem		(
i	JAPANESE PATENT OF		1		
j	ORGANIZATION (TELL)	JAPAN PATENT INFORMATION ORGANIZATION (TEIJIN LTD)			
ľ		02 March 1982 (02.03.82).			
ì	abstract.	,	i		
- 1			}		
!			1		
·* (E.T.	Popping of greet applyments; (IF For general two quantity little of the tips which is diff For IP to M gritisates Filmship in the tips which is diff parallel but highlither as at tips in Mirability and Mr.	"I" beer partitioned positions often or stopping uses used out to com- glored by their stands like spiritly formation." "I" partitional of contribute referen- partition of contribute referen- partition of contribute referen-			
77 400-00	ner entere deur Deren gesehrt im printer Westerleit er n gilleg im 1,071 bleich tim Depart tenn vern all annecht an eillem Frankeit sich kan bies Spreifert) ner printeren im die erre gesehrepren, mich eingelichen de	"T" database of perform references of the con-			
-	mant on pulsation by print on the Report patients Minus date but to this pulsation of the Superior	. 1, the talk the talk to be seen to get by the talk to be talk to be talk			
	the Comment of the partnership forms	Day of Fadin of the Harrante	and American		
06 April 1993		2 9 APR 1933			
ter emarking Successing Australia		Dental of Assessment Office			